

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift
DE 199 05 269 A 1

51 Int. Cl. 7:
C 09 D 17/00
C 08 L 71/00

21 Aktenzeichen: 199 05 269.7
22 Anmeldetag: 9. 2. 1999
43 Offenlegungstag: 10. 8. 2000

71 Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

72 Erfinder:
Nyssen, Peter Roger, Dipl.-Ing., 41542 Dormagen,
DE; Witt, Josef, 51377 Leverkusen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 54 Feste Pigmentpräparationen
- 57 Feste Pigmentpräparationen, enthaltend
- a) wenigstens ein Pigment,
 - b) wenigstens einen gegebenenfalls ionisch modifizierten Phenol-Styrol-Polyglykolether und
 - c) wenigstens ein organisches Verdickungsmittel, und feste Pigmentpräparationen, enthaltend
 - a) wenigstens ein Pigment,
 - b1) wenigstens ein Kondensationsprodukt auf Basis von
 - A) sulfonierten Aromaten,
 - B) Aldehyden und/oder Keton und gegebenenfalls
 - C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten und
 - b) wenigstens ein organisches Verdickungsmittel, und
- feste Pigmentpräparationen, enthaltend
- a) wenigstens ein Pigment,
 - b2) wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der Phosphorsäure, Phosphonsäure und deren Derivaten und
 - c) wenigstens ein organisches Verdickungsmittel, eignen sich hervorragend zum Pigmentieren natürlicher und synthetischer Materialien.

BEST AVAILABLE COPY

Die Erfindung betrifft feste Pigmentpräparationen, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung zum Pigmentieren natürlicher und synthetischer Materialien, insbesondere zur Pigmentierung und Einfärbung von Baustoffen wie z. B. Beton, Putze, Mörtel, Asphalt, von wässrigen Anstrichmitteln, Lacken und Dispersionsfarben, von wässrigen Beschichtungsmassen für Gewebe und Papier, von Papier in der Masse und von Polymeren, z. B. synthetischen oder halb-synthetischen Fasermaterialien.

Zum Pigmentieren der obengenannten Anwendungen werden heute i. A. wässrige oder wäbrig/organische Pigmentpräparationen eingesetzt. Derartige Präparationen sind beispielsweise in DE-A 195 11 624 offenbart. Bei der Herstellung der Präparationen werden Dispergiermittel oder Emulgatoren eingesetzt, die die Pigmentteilchen in ihrer feinteiligen Form in einem wässrigen oder wäbrig/organischen Medium physikalisch stabilisieren. Für die Auswahl der Dispergiermittel ist daneben die Verträglichkeit in den verschiedenen Anwendungsmedien essentiell. So sollen die Präparationen beispielsweise leicht und ohne Flokkulation oder Reaggregation der Pigmentteilchen in das Anwendungsmedium eingebracht werden.

Üblicherweise kommen anionische, kationische, nichtionische oder amphotere Dispergiermittel, gegebenenfalls auch in polymerer Form, zur Anwendung.

In vielen Fällen enthalten wässrige Pigmentpräparationen sogenannte Eintrocknungsverhinderer oder Mittel zur Erhöhung der Gefrierbeständigkeit in Form von z. B. flüchtigen, organischen Lösungsmitteln wie beispielsweise Glykole oder nichtflüchtige Polyetherpolyole (Polyglykole).

Diese Zusätze sind insbesondere für die Lagerung solcher flüssigen Präparationen von Bedeutung, nicht jedoch für die Anwendung an sich.

Während flüchtige organische Lösungsmittel als Zusätze ökologische Nachteile in der Anwendung besitzen, haben polymere, nicht-flüchtige Zusätze oft die Nachteile, daß sie z. B. das rheologische Verhalten der Präparationen verschlechtern, oder daß sie die mikrobiologische Konservierung der Präparationen stark erschweren, oder aber daß sie im Anwendungsmedium verbleiben und beispielsweise das Trocknungsverhalten verschlechtern (z. B. in Dispersionsanstrichen).

Es besteht daher ein Bedarf an neuen Pigmentpräparationen, die in ihren Anwendungseigenschaften flüssigen Präparationen vergleichbar oder überlegen sind, und die beschriebenen Nachteile nicht besitzen. Ferner besteht Bedarf an Pigmentpräparationen, die in verschiedenen wässrigen Anwendungssystemen universell eingesetzt werden können, d. h. mit einer Vielzahl von Bindemitteln gut verträglich sind.

In DE 195 23 204 werden pulverförmige Pigmentzubereitungen beschrieben, enthaltend neben organischen oder anorganischem Pigment spezielle Dispergiermittel aus der Gruppe der Novolake oder oxalkylierten Fettsäurederivaten, als weitere Komponente ein wasserlösliches Gemisch aus Polyvinylalkohol und Vinylalkohol oder Vinylalkoholcopolymerisaten, und die zum Pigmentieren von Putzen und Bautenanstrichdispersionen verwendet werden können. Insbesondere bedürfen die festen Produkte aus DE-A 195 23 204 noch dem Zusatz sogenannter Entstaubungsmittel, um als staubarm bezeichnet werden zu können.

In DE 38 39 865 werden auf Pigmente aufgezugene Polyvinylalkohole beschrieben, die als Bindemittel in Papierstreichmassen und Papierbeschichtungen verwendet werden können und sich durch eine verbesserte Kaltlöslichkeit der Polyvinylalkohole auszeichnen.

In beiden Fällen sind die erhaltenen Produkte in ihrer Anwendungsmöglichkeit begrenzt.

In beiden Literaturstellen werden Produkte beschrieben, deren Teilchengrößen abhängig sind von der Teilchengröße der eingesetzten Pigmentsuspension, wodurch bei sehr feinteiligen Farbpigmenten mit mittleren Teilchendurchmessern von $< 1 \mu\text{m}$ an sich schon keine staubarmen Produkte zu erwarten sind.

Auch im Hinblick auf eine universelle Verwendbarkeit wie z. B. der Verträglichkeit mit modernem wässrigen Bindemittelsystem (leichte Mischbarkeit, Flokkulationsstabilität, Colour Acceptance, hohe Farbausbeute und zeitliche Farbstabilität nach Abtönen) z. B. in Weißdispersionsfarben, basierend auf Silikon-, PU-, Alkyd- oder Acryldispersionsbindemitteln, insbesondere mit einer Pigmentvolumenkonzentration (PVK) oberhalb der kritischen Pigmentvolumenkonzentration (KPVK), sind die in DE 195 23 204 genannten Pigmentzubereitungen noch zu verbessern.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung fester Pigmentpräparationen, die die oben genannten Nachteile nicht besitzen.

Die Erfindung betrifft daher feste Pigmentpräparationen, enthaltend

- a) wenigstens ein Pigment.
- b) wenigstens einen gegebenenfalls ionisch modifizierten Phenol-Styrol-Polyglykolether und
- c) wenigstens ein organisches Verdickungsmittel.

Unter Pigmente werden vorzugsweise partikuläre Feststoffe mit einer mittleren Primärteilchengröße von 0,01 bis 100 μm , vorzugsweise von 0,01 bis 10 μm verstanden. Im Rahmen dieser Anmeldung zählen zu Pigmenten vorzugsweise auch solche partikulären Feststoffe mit einer Löslichkeit in Wasser bei 20°C von $< 100 \text{ mg/l}$, insbesondere sind sie im Wasser oder wässrig-organischen Medien unlöslich.

Die Pigmente, die in den erfindungsgemäßen Präparationen enthalten sind, unterliegen keiner Beschränkung.

Geeignete anorganische Pigmente sind beispielsweise Oxidpigmente wie Eisenoxide, Titandioxide, Chromoxide, Zinkoxide, Manganisenoxide, Nickel- und Chromtitandioxide, Rutilmischphasenpigmente. Weitere anorganische Pigmente: sind Zinksulfide, Ultramarine, Sulfide der seltenen Erden und Wismut-Vanadat.

Geeignete anorganische Füllstoffe, die im Rahmen dieser Erfindung ebenfalls als Pigmente verstanden werden, sind beispielsweise anorganische Verbindungen mit geringer Farbkraft, wie z. B. natürliche Eisenoxide, Zinksulfid, Aluminiumoxid, Schwespat, Kieselerde, Silikate (Glimmer, Ton, Talk), Kalziumcarbonat und -sulfat.

Die anorganischen Pigmente können im übrigen je nach Einsatzgebiet, anorganisch oder organisch nachbehandelt

sein.

Geeignete organische Pigmente sind z. B. solche der Monoazo-, Disazo-, verlackte Azo-, β -Naphthol-, Naphthol AS-, Benzimidazol-, Disazokondensations-, Azo-Metallkomplex-, Isoindolinon- und Isoindolin-Reihe, ferner polycyclische Pigmente z. B. aus der Phthalocyanin-, Chinacridon-, Perylen-, Perinon-, Thioindigo-, Anthrachinon-, Diaxazin-, Chinophthalon- und Diketopyrrolopyrrol-Reihe.

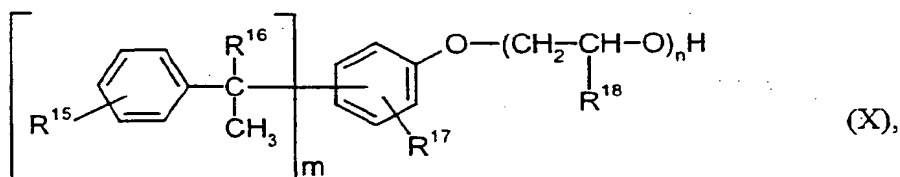
Außerdem verlackte Farbstoffe wie Ca-, Mg- und Al-Lacke von Sulfonsäure- und/oder Carbonsäuregruppenhaltigen Farbstoffen, sowie auch Ruße, die im Rahmen dieser Anmeldung als Pigmente verstanden werden und von denen eine große Zahl beispielsweise aus Colour-Index, 2. Auflage, bekannt sind.

Als Ruße sind beispielsweise zu nennen: saure bis alkalische Ruße nach dem Gas- oder Fumacerußverfahren sowie chemisch oberflächenmodifizierte Ruße, beispielsweise sulfo- oder carboxylgruppenhaltige Ruße.

Es kommen auch Mischkristallisationen (solid-solution) der genannten organischen Pigmente, Mischungen organischer und/oder anorganischer Pigmente, mit anorganischen Pigmenten oder Ruß-beschichtete Metallpigmente, Glimmer- oder Talkumpigmente, z. B. in CVD-Verfahren mit Eisenoxid beschichtetes Mica, sowie Mischungen der genannten Pigmente untereinander in Betracht.

Gegebenenfalls ionisch modifizierte Phenol-Styrol-Polyglykolether der Komponente b) sind beispielsweise aus DE-A-196 44 077 bekannt.

Bevorzugte Verbindungen der Komponente b) weisen einen HLB-Wert von 10 bis 20, insbesondere von 12 bis 18, auf. Als Alkoxylierungsprodukt von Styrol-Phenol-Kondensaten sind solche der Formel (X) bevorzugt



in der

R^{15} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

R^{16} für Wasserstoff oder CH_3 steht,

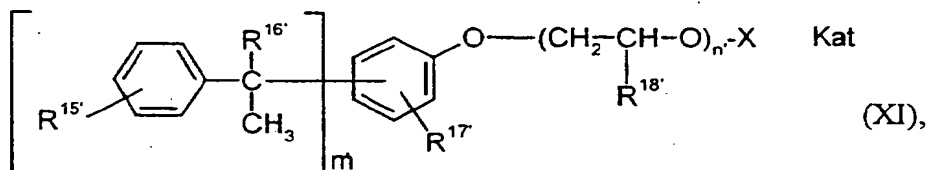
R^{17} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder Phenyl bedeutet,

m eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

n eine Zahl von 6 bis 120 bedeutet,

R^{18} für jede durch n indizierte Einheit gleich oder verschieden ist und für Wasserstoff, CH_3 oder Phenyl steht, wobei im Falle der Mitanwesenheit von CH_3 in den verschiedenen $-(\text{CH}_2\text{---CH}(\text{R}^{18})\text{---O})$ -Gruppen in 0 bis 60% des Gesamtwertes von n R^{18} für CH_3 und in 100 bis 40% des Gesamtwertes von n R^{18} für Wasserstoff steht und wobei im Falle der Mitanwesenheit von Phenyl in den verschiedenen $-(\text{CH}_2\text{---CH}(\text{R}^{18})\text{---O})$ -Gruppen in 0 bis 40% des Gesamtwertes von n R^{18} für Phenyl und in 100 bis 60% des Gesamtwertes von n R^{18} für Wasserstoff steht.

Als ionisch modifizierte Alkoxylierungsprodukte (X) sind solche der Formel (XI) bevorzugt



in der

R^{15} , $\text{R}^{16'}$, R^{17} , $\text{R}^{18'}$, m' und n' den Bedeutungsumfang von R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , m bzw. n, jedoch unabhängig hiervon, annehmen,

X die Gruppe $-\text{SO}_3^-$, $-\text{SO}_2^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$ oder $-\text{CO}(\text{R}^{19})\text{---COO}^-$ bedeutet,

Kat ein Kation aus der Gruppe von H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ oder $-\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_4^+$ ist, wobei im Falle von $\text{X} = -\text{PO}_3^{2-}$ zwei Kat vorliegen und

R^{19} für einen zweiwertigen aliphatischen oder aromatischen Rest steht, vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkylen, insbesondere Ethylen, C_2 - C_4 -einfach ungesättigte Reste, insbesondere Acetylen oder gegebenenfalls substituiertes Phenylen, insbesondere ortho-Phenylen steht, wobei als mögliche Substituenten vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder Phenyl in Frage kommen.

Bevorzugt sind insbesondere auch Mischungen dieser Kondensate der Formeln (X) und (XI).

Das organische Verdickungsmittel der Komponente c) ist vorzugsweise eine vollständig wasserdispergierbare oder -lösliche Verbindung.

Vorzugsweise wird als organisches Verdickungsmittel der Komponente c) eine Verbindung eingesetzt, deren 4%ige wässrige Lösung bei 20°C eine Viskosität von ≥ 2 mPas aufweist. Bevorzugte organische Verdickungsmittel der Komponente c) sind Verbindungen, ausgewählt aus nachfolgenden Gruppen:

- Dextrine oder Cyclodextrine,
- Stärke und Stärkederivate, insbesondere abgebaute oder teilabgebaute Stärke,
- anionische Polyhydroxyverbindungen, insbesondere Xanthan sowie Carboxymethylcellulose,
- Cellulosederivate wie z. B. Methylcellulose, insbesondere Hydroxymethyl-, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylcellulose.

- partiell hydrolysierte Polymerisate von Vinylacetat, vorzugsweise Polyvinylalkohol, die zu mehr als 70% hydrolysiert sind und/oder Vinylalkohol-Copolymerisate, vorzugsweise Copolymere aus Vinylacetat und Alkylvinylester, die partiell oder vollständig verseift sind, sowie Polyvinylalkohol selbst,
- Polymerisate von N-Vinylpyrrolidon, oder Copolymerisate mit Vinylestern.

Bevorzugt kommen als Verbindungen der Komponente c) Stärke, derivatisierte Stärke und insbesondere abgebaute Stärke in Frage.

Abgebaute Stärke wird beispielsweise erhalten, indem man z. B. native Kartoffel-, Weizen-, Mais-, Reis- oder Tapiokastärke einem oxidativen, thermischen, enzymatischen oder hydrolytischen Abbau unterwirft. Bevorzugt sind hierbei oxidativ abgebaute Stärken, besonders bevorzugt ist mit Hypochlorit oxidativ abgebaute Kartoffelstärke.

Weiterhin kommen insbesondere Dextrine und Cyclodextrine in Frage. Als Dextrine werden vorzugsweise Weißdextrine, Gelbdextrine sowie Maltodextrine mit einer Kaltwasserlöslichkeit von größer 50 Gew.-%, vorzugsweise größer 90%, gemessen bei 10 g auf 200 ml Wasser bei 20°C, verstanden.

Bevorzugte Cyclodextrine sind solche vom Typ α -CD mit 6 Glucopyranose-Einheiten, β -CD mit 7 Glucopyranose-Einheiten und γ -CD mit 8 Glucopyranose-Einheiten sowie verzweigte AB, AC, AD-Diclosyl-CD und Mischungen der genannten Dextrine.

Als bevorzugte anionische Polyhydroxyverbindungen kommen Polysaccharide, insbesondere Xanthan sowie Carboxymethylcellulose in Frage.

Als Cellulosederivate können als Komponente c) bevorzugt Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose, Hydroxyethyl- und -propylcellulose eingesetzt werden.

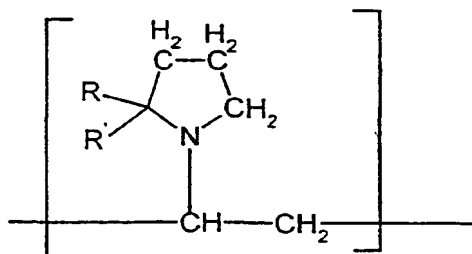
Insbesondere kommen als Verbindungen der Komponente c) wenigstens partiell hydrolysierte (verseifte) Polymerisate und Copolymerisate von Vinylacetat, welche in Wasser vollständig dispergierbar, vorzugsweise vollständig löslich sind, in Frage. Bevorzugt sind hydrolysierte Polymerisate und Copolymerisate von Vinylacetat mit einem Hydrolysegrad von 70 bis 97%, vorzugsweise von 80 bis 92%, einem Molekulargewicht von 1000 bis 150 000, vorzugsweise 2000 bis 100 000 g/mol sowie einer Auslaufviskosität (bestimmt an einer 4%igen wässrigen Lösung bei 20°C) von 2 bis 35 mPas, vorzugsweise 2 bis 10 mPas.

Besonders bevorzugt sind partiell hydrolysierte Polyvinylalkohole sowie Polyvinylalkohol selbst.

Unter Copolymerisate von Vinylacetat werden als Komponente c) insbesondere voll- oder teilverseifte Vinylalkohol-Copolymerisate verstanden, insbesondere vollverseifte Copolymere aus Alkylvinylester und Vinylacetat mit einem Anteil an Alkylvinylester von vorzugsweise 5 bis 20 Mol.-%, ganz besonders Copolymere aus Alkylvinylacetat und Vinylacetat.

Weiterhin kommen als Verbindungen der Komponente c) Homo- und Copolymerisate von N-Vinylpyrrolidon in Frage, die in Wasser vollständig dispergieren.

Vorteilhafte Verbindungen der Komponente c) sind Polymerisate, welche 35 bis 100 Mol.-% Anteile von Verbindungen der allgemeinen Formel



mit R, R' = unabhängig voneinander H, Methyl oder Ethyl und 0–65 Mol.-% Anteil eines oder mehrerer monoethylenisch ungesättigter Comonomeren, insbesondere Vinylester wie Vinylacetat, Acrylsäureester wie Ethylacrylat, Methacrylsäureester wie Methylmethacrylat, Vinylalkylester wie Vinylcyclohexylether, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid, Allylalkohol, Acrylnitril, Styrol, Vinylcarbazol und weitere mehr.

Das Molekulargewicht der Homo- und Copolymerisate von N-Vinylpyrrolidon beträgt 2000–150 000, vorzugsweise weniger als 100 000 g/mol.

Ganz besonders bevorzugt sind Homopolymerisate von N-Vinylpyrrolidon sowie Copolymerisate mit Vinylestern.

Erfindungsgemäß können die genannten Verbindungen der Komponente c) allein oder in Mischungen miteinander eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin feste Pigmentpräparationen, enthaltend

- wenigstens ein Pigment,
- wenigstens ein Kondensationsprodukt auf Basis von
 - sulfonylierten Aromaten
 - Aldehyden und/oder Ketonen und gegebenenfalls
 - einer oder mehrerer Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nichtsulfonylierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten und
 - wenigstens ein organisches Verdickungsmittel.

Auf Basis von bedeutet, daß das Kondensationsprodukt gegebenenfalls aus weiteren Reaktanden neben A, B und gegebenenfalls C hergestellt wurde. Vorzugsweise werden die Kondensationsprodukte im Rahmen dieser Anmeldung jedoch nur aus A, B und gegebenenfalls C hergestellt.

Als sulfonierte Aromaten der Komponente A) werden im Rahmen dieser Anmeldung auch sulfomethylierte Aromaten verstanden. Bevorzugte sulfonierte Aromaten sind: Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Dihydroxybenzolsulfonsäuren, sulfonierte Ditolylder, sulfomethyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfoniertes Diphenylmethan, sulfoniertes Biphenyl, sulfoniertes Hydroxybiphenyl, insbesondere 2-Hydroxybiphenyl, sulfoniertes Terphenyl oder Benzolsulfonsäuren.

Als Aldehyde und/oder Ketone der Komponente B) kommen insbesondere aliphatische, cycloaliphatische sowie aromatische in Frage. Bevorzugt sind aliphatische Aldehyde, wobei besonders bevorzugt Formaldehyd sowie andere aliphatische Aldehyde mit 3 bis 5 C-Atomen in Frage kommen.

Als nicht sulfonierte Aromaten der Komponente C) kommen beispielsweise Phenol, Kresol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon oder Dihydroxydiphenylmethan in Frage.

Als Harnstoffderivate können beispielsweise Dimethylolharnstoff, Melamin oder Guanidin genannt werden.

Als bevorzugtes Kondensationsprodukt der Komponente b1) wird eines auf Basis von

A) wenigstens einem sulfonierten Aromaten, ausgewählt aus der Gruppe von Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäuren, Dihydroxybenzolsulfonsäuren, sulfonierte Ditolylder, sulfomethyliertes 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, sulfoniertes Diphenylmethan, sulfoniertes Biphenyl, sulfoniertes Hydroxybiphenyl, insbesondere 2-Hydroxybiphenyl, sulfoniertes Terphenyl und Benzolsulfonsäuren,

B) Formaldehyd und gegebenenfalls

C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe von Phenol, Kresol, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, Dihydroxydiphenylmethan, Harnstoff, Dimethylolharnstoff, Melamin und Guanidin

eingesetzt.

Das bei der Kondensation bevorzugt erhaltene Kondensationsprodukt besitzt vorzugsweise einen mittleren Kondensationsgrad von 1 bis 150, besonders bevorzugt von 1 bis 20, insbesondere von 1 bis 5.

Die Kondensationsprodukte der Komponente b1) können als wässrige Lösung oder Suspension oder als Feststoff beispielsweise als Pulver oder Granulat, vorzugsweise als sprühtrocknetes Pulver oder Granulat, eingesetzt werden.

Bevorzugte Kondensationsprodukte der Komponente b1) weisen einen anorganischen Salzgehalt von unter 10 Gew.-%, vorzugsweise unter 5 Gew.-%, insbesondere unter 1 Gew.-% auf, bezogen auf die eingesetzte wässrige Lösung bzw. Suspension der Komponente bzw. bezogen auf den eingesetzten Feststoff der Komponente b1).

Ebenfalls bevorzugt ist es, restmonomerenarme bis restmonomerenfreie Kondensationsprodukte der Komponente b1) einzusetzen.

Unter "monomerenarm" wird ein Restmonomerengehalt von weniger als 30 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Kondensationsprodukt, insbesondere < 10 Gew.-%, vorzugsweise < 5 Gew.-%, verstanden. Unter Restmonomeren werden in diesem Zusammenhang, die zur Herstellung des Kondensationsproduktes eingesetzten Reaktanden verstanden.

Derartige salzarme und restmonomerenarme Kondensationsprodukte sind beispielsweise aus EP-A 816 406 bekannt.

Die Kondensationsprodukte der Komponente b1) können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß man zunächst die sulfonierten Aromaten der Komponente A) gegebenenfalls im Gemisch mit nicht sulfonierten Aromaten der Komponente C) durch Umsetzung der zugrundeliegenden Aromaten mit einem Sulfonisierungsmittel vorzugsweise Schwefelsäure, insbesondere konzentrierte Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Amidosulfonsäure oder Oleum, herstellt.

Auf 1 mol des der Komponente A) zugrundeliegenden Aromaten werden vorzugsweise 0,4 bis 3,2 mol, insbesondere 0,8 bis 1,6 mol Sulfonisierungsmittel eingesetzt.

Anschließend erfolgt die Kondensation mit Aldehyden und/oder Ketonen der Komponente B), vorzugsweise Formaldehyd, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Verbindungen der Komponente C). Die Kondensation erfolgt vorzugsweise in wässriger Lösung bei einem pH-Wert von 0 bis 9. Hierbei werden vorzugsweise pro Mol des sulfonierten Aromaten A) bzw. pro Mol einer Mischung aus sulfonierten Aromaten der Komponente A) und nicht sulfonierten Aromaten der Komponente C) 0,4 bis 1,5 mol, insbesondere 0,4 bis 1,0 mol der Komponente B) eingesetzt.

Daran schließt sich gegebenenfalls die Neutralisation des sulfonsauren Kondensationsproduktes der Komponente b1) mit einer Base an.

Die Abtrennung der anorganischen Säure oder ihrer Salze sowie die Verringerung des Restmonomerengehaltes kann beispielsweise mittels Membrantrennverfahren durchgeführt werden. Als bevorzugte Membrantrennverfahren kommen dabei die Ultrafiltration, die Diffusionsdialyse oder Elektrodialyse in Frage.

Die bei den Membrantrennverfahren vorzugsweise bei der Ultrafiltration eingesetzten Membranen besitzen in einer bevorzugten Ausführungsform ein molecular-weight-cut-off (MWCO) von 1000 bis 10 000 Dalton.

Die Abtrennung der anorganischen Säure mit Hilfe eines Membrantrennverfahrens erfolgt vorzugsweise auf dem Wege der Diafiltration mit säurestabilen Ultra- oder Nanofiltrationsmembranen in Querstromfiltrationsweise. Als geeignete Membranen sind dabei beispielsweise Polyhydantoinmembranen zu nennen, wie sie aus EP-A 65 20 44 bekannt sind.

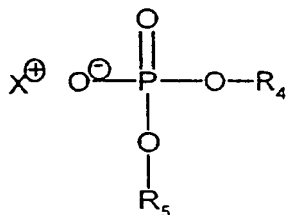
Bevorzugte Membranen für diesen Zweck besitzen ein MWCO-level von 2000 bis 10 000 Dalton. Gegebenenfalls wird bei diesem Verfahrensschritt gleichzeitig aufkonzentriert.

Die Erfindung betrifft weiterhin feste Pigmentpräparationen, enthaltend

a) wenigstens ein Pigment.

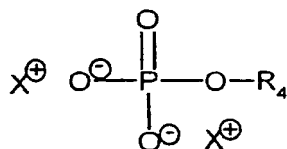
- b2) wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der Phosphorsäure, Phosphonsäure und/oder deren Derivate,
c) wenigstens ein organisches Verdickungsmittel.

Verbindungen der Gruppe b2) umschließen Phosphorsäurederivate, Phosphonsäurederivate wie beispielsweise die Umsetzungsprodukte von Phosphorsäure oder Phosphonsäure mit Polyolen und/oder Monoalkoholen. Phosphorsäurederivate sind vorzugsweise Phosphorsäuremono- und -diester der allgemeinen Formel



(III)

oder



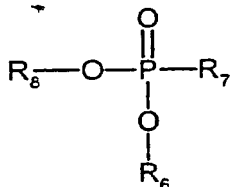
(IV),

wobei

R_4 und R_5 unabhängig einen organischen Rest mit 1–20 C-Atomen bedeuten und X^{\oplus} für H, oder ein einwertiges Kation steht.

Bevorzugte Verbindungen der Formel III oder IV sind die Alkalimetallsalze von Phosphorsäurediestern mit C_6 – C_{10} aliphatischen Resten, insbesondere Natriumphosphorsäuredioctylester.

Phosphonsäurederivate sind vorzugsweise Verbindungen der allgemeinen Formel



(V)

worin

R_6 für H, oder einen organischen Rest mit 1–20 C-Atomen steht,

R_7 C_{11} – C_{22} -Alkyl- oder Cycloalkyl-, C_7 – C_{18} -Aralkyl-, oder einen Rest der allgemeinen Formel

$-\text{R}_9-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{10}$ oder

$-\text{R}_9-\text{COO}-\text{R}_{10}$ bedeutet, wobei

R_9 einen gegebenenfalls substituierten C_2 – C_4 -Alkylenrest, und

R_{10} einen C_6 – C_{22} -Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylenrest bedeutet,

insbesondere sei R_7 ein Rest der C_4 – C_7 -Di- oder Tricarbonsäure oder deren Derivate (z. B. Ester), beispielsweise der Rest der Butan-1,2,4-Tricarbonsäure, Ethandicarbonsäure oder deren Derivate. (Derartige Verbindungen der Formel V können beispielsweise durch Addition von Phosphiten als ungesättigte Di- oder Tricarbonsäure (oder deren Derivate) erhalten werden).

R_8 für H oder CH_3 steht.

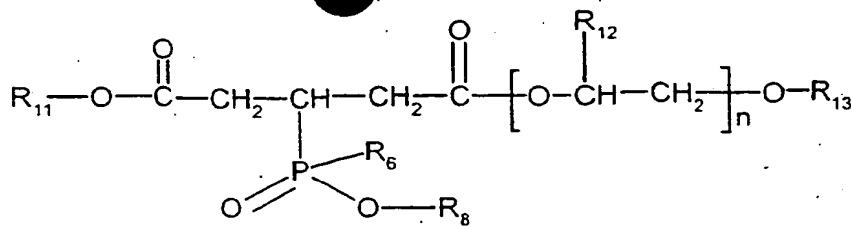
Bevorzugte Verbindungen sind Phosphonobersteinsäure oder Phosphono-1,2,4-tricarbonsäure.

Insbesondere können die Derivate in ihrer mit einwertigen Basen neutralisierten Form eingesetzt werden.

Umsetzungsprodukte der genannten Verbindungen werden erhalten, indem man Phosphonsäurederivate, beispielsweise deren Ester auf Basis niedrig-siedender Alkohole, mit Polyolen und/oder Alkoholen umsetzt. Geeignete Polyole sind Polyethylen- und/oder Polypropylenglykole mit 2–50 Moleinheiten, insbesondere 5–20 Moleinheiten Alkylenoxid.

Geeignete Alkohole sind geradkettige, verzweigte oder cyclisch-alkphatische C_6 – C_{22} -Alkohole oder deren Gemische, vorzugsweise Fettalkohole.

Besonders bevorzugt entsprechen die Umsetzungsprodukte der allgemeinen Formel



mit

R_6, R_8 obige Bedeutung,

R_{11} , C_6 - C_{22} -Alkohol, vorzugsweise aliphatische oder cycloaliphatische Alkohole, insbesondere Fettalkohole, n 1-10,

R_{12} H, CH_3 ,

R_{13} H, CH_3 .

Die Umsetzungsprodukte können gegebenenfalls in ihrer mit einwertigen Basen neutralisierten Form eingesetzt werden.

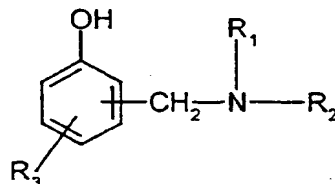
Ganz besonders bevorzugt sind Pigmentpräparationen enthaltend die Komponenten a), b2) und c), die als Komponente a) ein anorganisches Pigment enthalten.

Für die drei erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen gelten für die Komponenten a) und c) die genannten Vorzugsformen gleichermaßen. Soweit nicht anders gesagt, gelten auch die zu den erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen an sich gemachten Ausführungen für beide Präparationen gleichermaßen.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen können als zusätzliche Dispergiermittel solche der Komponente d) beispielsweise die nachfolgend genannten enthalten.

d1) Oxalkylierungsprodukte, die durch Kondensation von phenolischen OHgruppenhaltigen Aromaten mit Formaldehyd und NH-funktionellen Gruppen erhältlich sind.

Bevorzugt sind derartige Oxalkylierungsprodukte, die durch Kondensation von phenolische OH-Gruppen aufweisende Aromaten mit Formaldehyd und Aminen, die eine gegenüber Formaldehyd reaktionsfähige NH-Gruppe enthalten, erhältlich sind oder Derivate solcher Oxalkylierungsprodukte. Dabei sind solche bevorzugt, die durch Oxalkylierung von Verbindungen der Formel (II)



(II)

erhalten werden, worin

R_1 den einwertigen Rest eines gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs,

R_2 Wasserstoff oder den einwertigen Rest eines gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffs und

R_3 Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_5 - C_7 -Cycloalkyl, Phenyl, Benzyl, Halogen, Hydroxy, C_1 - C_{18} -Alkoxy, Carboxy oder C_1 - C_{18} -Alkoxy-carbonyl bedeuten,

wobei als Oxalkylierungsreagenzien vorzugsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Styroloxid, Glycid oder Mischungen dieser Verbindungen, insbesondere jedoch Ethylenoxid, gegebenenfalls zusammen mit Propylenoxid, verwendet werden. Oxalkylierungsprodukte dieser Art sind beispielsweise in DE 27 11 240 beschrieben.

d2) Wasserlösliche, hydrophile Polyetherketten aufweisende Polyisocyanat-Additionsprodukte, die vorzugsweise einen Gehalt an Isocyanatgruppen von maximal 1,0 Gew.-% und einen Gehalt an über monofunktionelle Alkohole eingebauten, innerhalb von Polyetherketten angeordneten Ethylenoxideinheiten von 30-99,5 Gew.-% und einem Anteil an ionischen Gruppen von 0-200 Milliäquivalent/100 g Polyisocyanatadditionsprodukt enthalten;

Derartige Dispergiermittel sind beispielsweise in DE-A 19 63 382 offenbart.

Bevorzugte Polyisocyanat-Additionsprodukte der Komponente d2) werden z. B. hergestellt unter Einhaltung einer NCO-Kennzahl von 100 bis 130 durch Umsetzung von

A) einer Polyisocyanat-Komponente einer mittleren NCO-Funktionalität von 3,0 bis 6 und einem NCO-Gehalt von 7 bis 30 Gew.-%, bestehend aus Isocyanatgruppen aufweisenden Modifizierungsprodukten von 2,4-Diisocyanatotoluol oder dessen Gemische mit bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, an 2,4-Diisocyanatotoluol, mit

B) 50 bis 90 Äquivalent-%, bezogen auf die Komponente A), einer einwertigen Alkoholkomponente bestehend aus mindestens einem einwertigen Polyetheralkohol des Molekulargewichtsbereiches 150 bis 10 000, vorzugsweise 150 bis 5 000 g/mol mit einem Gehalt an Ethylenoxideinheiten von 40 bis 99,5 Gew.-%, der durch Alkoxylierung

eines einwertigen Startermoleküls hergestellt worden ist,

C) 0 bis 20 Äquivalent %, bezogen auf die Isocyanatgruppen von A), einer einwertigen gegenüber Isocyanat reaktive Gruppen aufweisenden Verbindung des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 5 000 g/mol, die zusätzlich ionische Gruppen enthält, und

D) 10 bis 50 Äquivalent-%, bezogen auf die Komponente A), einer Aminkomponente bestehend aus mindestens einem tertiären Amin des Molekulargewichtsbereiches 88 bis 250 g/mol mit einer gegenüber Isocyanatgruppen im Sinne der NCO-Additionsreaktion reaktionsfähigen Gruppe,

unter Urethanbildung und gegebenenfalls gleichzeitig oder im Anschluß an die Urethanbildung durchgeführte Sekundärreaktionen zur Verminderung von gegebenenfalls vorliegenden überschüssigen NCO-Gruppen bis auf einen Restgehalt von maximal 1,0 Gew.-% hergestellt worden ist, wobei die Art und Mengenverhältnisse der Ausgangskomponenten so gewählt werden, daß das Umsetzungsprodukt 40 bis 75 Gew.-% an über die Komponente B) eingebauten Ethylenoxid-einheiten aufweist.

Ebenfalls bevorzugte Polyisocyanat-Additionsprodukte der Komponente d2) werden z. B. hergestellt unter Einhaltung einer NCO-Kennzahl von 131 bis 600 durch Umsetzung von

A) einer Polyisocyanat-Komponente mit einer mittleren NCO-Funktionalität von 1,7 bis 2,5 und einem NCO-Gehalt von 30 bis 65 Gew.-%, bestehend aus mindestens einem Isocyanurat aus der folgenden Gruppe: 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 2,4'-Diisocyanatodiphenylmethan mit

B) 5 bis 50 Äquivalent-%, bezogen auf die Komponente A), einer Alkoholkomponente der unter B) oben genannten Art,

C) 0 bis 10 Äquivalent %, bezogen auf die Isocyanatgruppen vom A), einer einwertigen gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen aufweisenden Verbindung des Molekulargewichtsbereiches 32 bis 5.000 g/mol, die zusätzlich ionische Gruppen enthält, und

D) 0 bis 20 Äquivalent-%, bezogen auf die Komponente A), einer Aminkomponente der unter D) oben genannten Art

unter Urethanbildung und gegebenenfalls gleichzeitig oder im Anschluß an die Urethanbildung durchgeführte Sekundärreaktionen zur Verminderung von gegebenenfalls vorliegenden überschüssigen NCO-Gruppen bis auf einen Restgehalt von maximal 1,0 Gew.-% hergestellt worden ist, wobei die Art und Mengenverhältnisse der Ausgangskomponenten so gewählt werden, daß das Umsetzungsprodukt 40 bis 75 Gew.-% an über die Komponente B) eingebauten Ethylenoxid-einheiten aufweist. Besonders bevorzugt enthalten die oben genannten erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen als Dispergiermittel der Komponente d2), ein Polyisocyanat-Additionsprodukt mit einem Gehalt von 10 bis 50 Milliäquivalenten ionischer Gruppen pro 100 g der Komponente d2).

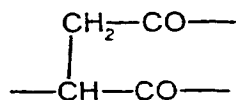
d3) Wasserlösliche anorganische Salze, insbesondere Borate, Carbonate, Silikate, Sulfate, Sulfite, Selenate, Chloride, Fluoride, Phosphate, Nitrate und Aluminate der Alkali- und Erdalkalimetalle und anderer Metalle, sowie Ammonium;

Verbindungen aus der Gruppe der wasserlöslichen Salze werden vorzugsweise für die Herstellung der erfindungsgemäßen Präparationen auf Basis anorganischer Pigmente oder Füllstoffe (Komp. a) eingesetzt. In diese Gruppe fallen Sulfate, Chloride, Fluoride, Nitrate, Carbonate, Silikate, Phosphate, Sulfite, Selenate, Aluminate, Borate der Alkali- und Erdalkalimetalle und anderer Metalle (z. B. Aluminium und Eisen) sowie von Ammonium.

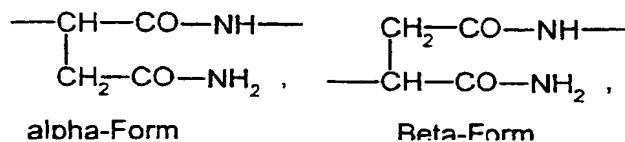
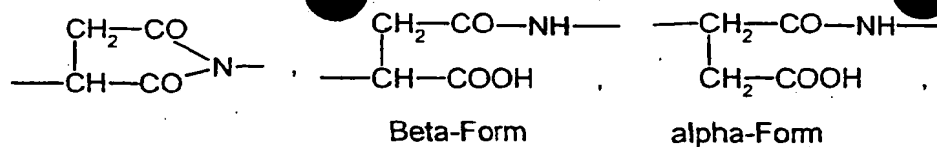
Besonders bevorzugt ist Magnesiumsulfat.

d4) Polymere, aufgebaut aus wiederkehrenden Succinyl-Einheiten, insbesondere Polyasparaginsäure.

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Polymere der Komponente d4) wiederkehrende Succinyl-Einheiten mit einer der folgenden Strukturen auf:



bevorzugt

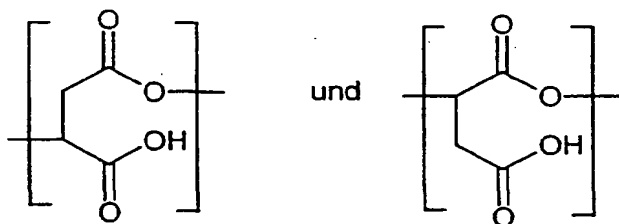


wobei diese Strukturen gegebenenfalls auch als Salz vorliegen können.

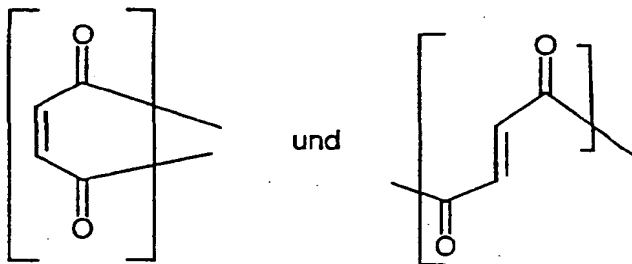
Unter α - bzw. β -Form versteht man die durch die α - bzw. β -ständigen Carboxylgruppen enthaltenen Peptid-Verknüpfungen.

Zusätzlich können durch geeignete Reaktionsführung und Wahl der Edukte weitere wiederkehrende Einheiten enthalten sein, z. B.

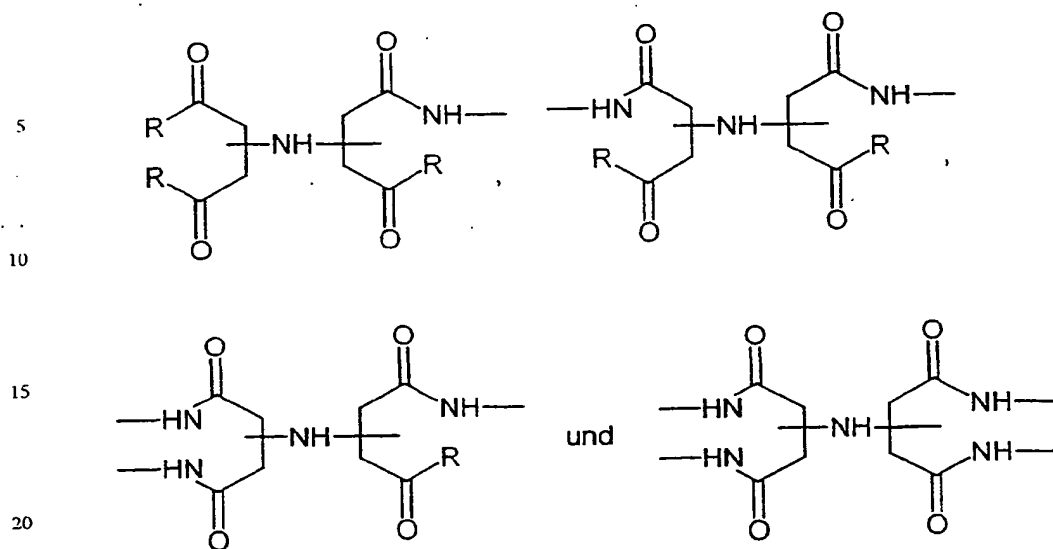
a) Äpfelsäure-Einheiten der Formel



b) Maleinsäure- und Fumarsäure-Einheiten der Formel



c) Iminodisuccinateinheiten der Formel



Die Analyse der chemischen Struktur erfolgt vorzugsweise mit ^{13}C -NMR, FT-IR und nach Totalhydrolyse mit HPLC, GC und GC/MS.

Bei vielen Herstellungsverfahren fallen nicht die reinen Säuren, sondern zunächst die entsprechenden Anhydride, beispielsweise Polysuccinimid (PSI) an. Derartige Polymerisationsprodukte können durch Umsetzung mit einer Base gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser in ein Salz überführt werden. Diese Umwandlung geschieht anschließend in einer geeigneten Vorrichtung durch Hydrolyse. Bevorzugt ist dabei ein pH-Wert zwischen 5 und 14. In besonders bevorzugter Form wird ein pH-Wert von 7 bis 12 gewählt, insbesondere durch den Zusatz einer Base. Geeignete Basen sind Alkali- und Erdalkalihydroxide oder Carbonate wie beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda oder Kaliumcarbonat, Ammoniak und Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethylamin, Diethanolamin, Alkylamine etc.

Besonders bevorzugt sind neben freien Säuren deren Na-, K- oder Ca-Salze. Die Temperatur bei der Hydrolyse liegt geeigneter Weise in einem Bereich bis einschließlich zum Siedepunkt der PSI-Suspension und bevorzugt bei 20 bis 150°C. Die Hydrolyse wird gegebenenfalls unter Druck durchgeführt.

Es ist jedoch auch möglich, durch rein wässrige Hydrolyse oder Behandlung des Salzes mit Säuren oder sauren Ionenaustauschern die freie Säure, insbesondere Polyasparaginsäure zu erhalten. Der Begriff "Polyasparaginsäure" (= PAS) umfasst bei der vorliegenden Erfindung ebenfalls die Salze, falls nicht ausdrücklich anders dargestellt.

Die Polymere der Komp. d4) können als wässrige Lösung oder Suspension, oder als Feststoff bzw. als Pulver oder Granulat, vorzugsweise als sprühgetrocknetes Pulver oder Granulat, eingesetzt werden.

Bevorzugte Polymere haben ein Molekulargewicht nach gelpermeationschromatographischen Analysen von $M_w = 500$ bis 10 000, bevorzugt 70 bis 5000, besonders bevorzugt 1000 bis 4500. Im allgemeinen liegt der Anteil der beta-Form bei mehr als 50%, bevorzugt bei mehr als 70%.

Die Rohpolymerisate können durch übliche Aufarbeitungsmethoden beispielsweise durch Extraktion mit Wasser und 1-N-Salzsäure oder durch Membrantrennverfahren von monomeren Anteilen befreit werden. Geeignete Membrantrennverfahren wurden im Zusammenhang mit der Komp. b1) bereits beschrieben.

Die Herstellung der Polymere der Komponente d4) mit wiederkehrenden Succinyl-Einheiten, insbesondere von α/β -Polyasparaginsäuren und Polysuccinimiden, ist an sich bekannt, siehe US-A 4 839 461 (= EP-A 0 256 366).

Zudem können weitere zusätzliche Dispergiermittel der Gruppe d5) in die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen eingesetzt werden, die für die Dispergierung der Pigmente im Verlauf der Herstellungsverfahren vorteilhaft sind.

Diese können nicht-ionisch, anionisch, kationisch oder amphotere Verbindungen sein.

Als nichtionische Dispergiermittel der Komponente d5) sind beispielsweise zu nennen: Alkoxyolate, Alkylolamide, Ester, Aminoxide und Alkylpolyglykoside.

Als nichtionische Dispergiermittel kommen weiterhin in Frage: Umsetzungsprodukte von Alkylenoxiden mit alkylierbaren Verbindungen, wie z. B. Fettalkoholen, Fettaminen, Fettsäuren, Phenolen, Alkylphenolen, Carbonsäureamiden und Harzsäuren. Hierbei handelt es sich z. B. um Ethylenoxidaddukte aus der Klasse der Umsetzungsprodukte von Ethylenoxid mit:

- gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 6 bis 20 C-Atomen oder
- Alkylphenolen mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest oder
- gesättigten und/oder ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 20 C-Atomen oder
- gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis 20 C-Atomen oder
- hydrierten und/oder unhydrierten Harzsäuren,
- aus natürliche oder modifizierte, gegebenenfalls hydrierte Rizinusölfettkörper hergestellte Veresterungs- und/oder Arylierungsprodukte, die gegebenenfalls durch Veresterung mit Dicarbonsäuren zu wiederkehrenden Strukturereinheiten verknüpft sind.

Als Ethylenoxid-Addukte sind insbesondere die unter a) bis e) genannten Alkylenoxiden Verbindungen mit 5 bis 120, vorzugsweise 5 bis 60, insbesondere 5 bis 30 Mol Ethylenoxid in Frage.

Besonders bevorzugt sind nichtionische polymere Dispergiemittel.

Als polymere Dispergiemittel können beispielsweise wasserlösliche sowie wasseremulgierbare Verbindungen in Frage, z. B. Homo- und Copolymerisate, Pfropf und Pfropfcopolymerisate sowie statistische Blockcopolymerisate.

Besonders bevorzugte polymere Dispergiemittel sind beispielsweise AB-, BAB- und ABC-Blockcopolymerisate. In den AB- oder BAB-Blockcopolymeren ist das A-Segment ein hydrophobes Homopolmyer oder Copolymer, das eine Verbindung zum Pigment sicherstellt und der B-Block ein hydrophiles Homopolymere oder Copolymer oder ein Salz davon und stellt das Dispergieren des Pigmentes im wässrigen Medium sicher. Derartige polymere Dispergiemittel und deren Synthese sind beispielsweise aus EP-A-518 225 sowie EP-A-556 649 bekannt.

Weitere Beispiele geeigneter polymerer Dispergiemittel sind Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Polyoxymethylene, Polytrimethylenoxide, Polyvinylmethylether, Polyethylenimine, Polyacrylsäuren, Polyarylamide, Polymethacrylsäuren, Polymethacrylamide, Poly-N,N-dimethyl-acrylamide, Poly-N-isopropylacrylamide, Poly-N-acrylglycinamide, Poly-N-methacrylglycinamide, Polyvinylloxazolidone, Polyvinylmethyloxazolidone.

Als anionische Dispergiemittel sind beispielsweise zu nennen: Alkylsulfate, Ethersulfate, Ethercarboxylate, Phosphatester, Sulfosuccinatamide, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sarcosinate, Isothionate und Taurate.

Besonders bevorzugt sind anionische, polymere Dispergiemittel.

Weiterhin kommen in Frage Kondensationsprodukte, die durch Umsezung von Naphtholen mit Alkanolen, Anlagerung von Alkylenoxid und mindestens teilweiser Überführung der terminalen Hydroxygruppen in Sulfogruppen oder Halbester der Maleinsäure, Phthalsäure oder Bernsteinsäure erhältlich sind.

Geeignet sind außerdem Dispergiemittel aus der Gruppe der Sulfobernsteinsäureester sowie Alkylbenzolsulfonate. Außerdem ionisch modifizierte, alkoxylierte Fettsäurealkohole oder deren Salze. Als alkoxylierte Fettsäurealkohole werden insbesondere solche mit 5 bis 120, vorzugsweise 5 bis 60, insbesondere mit 5 bis 30 Ethylenoxid versehene C₆-C₂₂-Fettsäurealkohole, die gesättigt oder ungesättigt sind, insbesondere Stearylalkohol, verstanden. Besonders bevorzugt ist ein mit 8 bis 10 Ethylenoxideinheiten alkoxylierter Stearylalkohol. Die ionisch modifizierten alkoxylierten Fettsäurealkohole liegen vorzugsweise als Salz, insbesondere als Alkali oder Ammoniumsalze, vorzugsweise als Diethylammoniumsalz vor. Unter ionische Modifizierung wird beispielsweise Sulfatierung, Carboxylierung oder Phosphatierung verstanden.

Weitere Beispiele für anionische, polymere Dispergiemittel sind die Salze der Polyacrylsäuren, Polyethylensulfonsäuren, Polystyrolsulfonsäure, Polymethacrylsäuren, Polyphosphorsäuren.

Zusätzliche Beispiele für anionische, polymere Dispergiemittel sind Copolymerisate acrylischer Monomeren, die beispielsweise in folgender Tabelle durch Kombination folgender Monomere angegeben sind, die zu statistischen, alternierenden oder Pfropfcopolymeren synthetisiert werden:

Acrylamid, Acrylsäure;
Acrylamid, Acrylnitril;
Acrylsäure, N-Acrylglycinamid;
Acrylsäure, Ethylacrylat;
Acrylsäure, Methylacrylat;
Acrylsäure, Methylenbutyrolactam;
N-Acrylglycinamid, N-Isopropylacrylamid;
Methacrylamid, Methacrylsäure;
Methacrylsäure, Benzylmethacrylat;
Methacrylsäure, Diphenylmethylmethacrylat;
Methacrylsäure, Methylmethacrylat;
Methacrylsäure, Styrol.

Weitere anionische, polymere Dispergiemittel sind Styrolmaleinsäureanhydrid-Copolymere, deren Copolymere mit den genannten acrylischen Monomeren, sowie Polymere auf Polyurethanbasis.

Weiterhin kommen ligninische Verbindung vor allem Ligninsulfonate in Betracht, z. B. solche, die nach dem Sulfat- oder Kraft-Verfahren gewonnen werden. Vorzugsweise handelt es sich um Produkte, die zum Teil hydrolysiert, oxidiert, propoxyliert, sulfoniert, sulfomethyliert oder disulfoniert und nach bekannten Verfahren fraktioniert werden, z. B. nach dem Molekulargewicht oder nach dem Sulfonierungsgrad. Auch Mischungen aus Sulfat- und Kraftligninsulfonaten sind gut wirksam. Besonders geeignet sind Ligninsulfonate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von größer 1000 bis 100 000, einem Gehalt an aktivem Ligninsulfonat von mindestens 80% und vorzugsweise mit niedrigem Gehalt an mehrwertigen Kationen. Der Sulfonierungsgrad kann in weiten Grenzen variieren.

Als kationische Dispergiemittel sind beispielsweise zu nennen: quaternäre Alkylammoniumverbindungen und Imidazole.

Besonders bevorzugt sind kationische, polymere Dispergiemittel.

Beispiele für kationische, polymere Dispergiemittel sind die Salze der Polyethylenimine, Polyvinylamine, Poly(2-vinylpyridine), Poly(4-vinylpyridine), Poly(diallyldimethylammonium)chlorid, Poly(4-vinylbenzyltrimethylammonium)salze, Poly(2-vinylpiperidin).

Als amphotere Dispergiemittel sind beispielsweise zu nennen: Betaine, Glycinate, Propionate und Imidazoline.

Anionische und kationische Polymere werden als Polyelektrolyte zusammengefaßt und sind in einer wässrigen und/oder organischen Phase partiell oder vollständig dissoziierbar.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen, enthaltend a), b) und c), können als weitere Dispergiemittel zusätzlich auch solche der Komponente b1) und/oder b2) enthalten und umgekehrt.

Bei den Mengenangaben dieser jeweils anderen Dispergiemittelkomponenten gilt für sie das gleiche, wie für die Dispergiemittel der Komponente d).

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen liegen vorzugsweise in Form ihrer kubischen, sphärischen oder kugelförmigen Granulate vor. Sie besitzen vorzugsweise eine mittlere Korngröße von 20 bis 5000 µm, insbesondere von 50 -

2000 µm (bestimmt aus der Massenverteilung, z. B. Siebanalyse).

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen

- 20-98 Gew.-%, vorzugsweise 30-95 Gew.-% der Komponente a)
- 5 - 0,1-100 Gew.-%, vorzugsweise 0,5-60 Gew.-% der Komponente b) und/oder der Komponente b1) und/oder der Komponente b2), bezogen auf Pigment der Komponente a)
- 0,1-4 mg/m², vorzugsweise 0,1-2 mg/m² der Komponente c), bezogen auf die spezifische Oberfläche des Pigments der Komponente a)
- sowie
- 10 - 0-15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-5 Gew.-% Wasser, bezogen auf Pigment der Komponente a).

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen enthalten

- 0-100 Gew.-%, vorzugsweise 0-50 Gew.-%, insbesondere 0,1-45 Gew.-% der Komponente d), bezogen auf Pigment der Komponente a) sowie
- 15 - 0-10 Gew.-%, vorzugsweise 0-5 Gew.-% weitere Zusätze, bezogen auf Pigment der Komponente a).

Gegebenenfalls können zusätzlich oder anstelle der weiteren Dispergiermittel der Komponente d), insbesondere bei Einsatz anorganischer Pigmente oder Füllstoffe, Verflüssigungsmittel der Komponente e) im Verlauf der Herstellung der erfindungsgemäßen Präparationen, insbesondere während oder vor der Pigmentdispergierung bzw. vor der Trocknung eingesetzt werden, die während der Trocknung oder Granulierung jedoch mindestens teilweise thermisch zersetzen oder verdampfen.

Als organische Verbindungen bzw. metallorganische Verbindungen zur Verflüssigung werden vorzugsweise Ameisen-, Wein-, Zitronen- sowie Oxalsäure und deren Salze oder Derivate davon (z. B. Ester, Säurechloride etc.) eingesetzt.

25 Weitere Mittel zur Verflüssigung sind anorganische oder organische Basen, insbesondere Ammoniak.

Der Einsatz dieser Mittel erfolgt bevorzugt vor oder während der Pigmentdispergierung, insbesondere vor der Trocknung, wobei ein pH-Wert der Pigmentdispersion vor der Trocknung vorzugsweise 3 bis 12, insbesondere 4-11, beträgt.

Zusätzlich können vor der Trocknung noch nicht-flüchtige Amine eingesetzt werden wie z. B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Dimethylethanolamin, Methyldiethanolamin, oder s-Caprolactam, um den pH-Wert der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation nach Trocknung auf einen Wert von 7 bis 9 einzustellen.

30 Die organischen Verdicker, bevorzugt vollständig wasserdispergierbare oder wasserlösliche Verbindungen der Komponente c) sind vorzugsweise nicht-ionogener oder anionogener Natur und erfüllen die Aufgabe der Stabilisierung der Pigmentteilchen während der Dispergierung in Verbindung mit Verbindungen der Komponente b) und/oder gegebenenfalls der Komponente d) und/oder gegebenenfalls den genannten Verflüssigungsmitteln der Komponente e). Ferner können sie zur Einstellung der Viskosität während oder nach der Dispergierung dienen. Darüber hinaus können sie jedoch im weiteren Sinne als Schutzkolloide für die fein-dispergierten Pigmentteilchen in den erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen während und nach der Trocknung und Hilfsmittel zur Verbesserung der allgemeinen Verträglichkeit und Redispersierbarkeit in den verschiedenartigen wässrigen Anwendungsmedien dienen.

40 Zu hohe Anteile an Verbindungen der Komponente c) können im Einzelfall jedoch Nachteile hinsichtlich der wirtschaftlichen Durchführung des Verfahrens mit sich bringen bzw. unerwünschte Nebeneffekte in den Anwendungsmedien (z. B. verdickende Wirkung bei zu hohen Einsatzkonzentrationen) bewirken.

Erfindungsgemäß richtet sich die Zugabemenge der Komponente c) vorzugsweise nach der spezifischen Oberfläche der Pigmente in ihrer feinverteilten Form. Insbesondere beträgt das Verhältnis der Menge der Komponente d), bezogen auf die spezifische Oberfläche des Pigmentes (B.E.T.-Methode) weniger als 4 mg/m², vorzugsweise weniger als 45 2 mg/m².

Als weitere übliche Zuschlagsstoffe können beispielsweise Netzmittel, Antischaummittel, Antibackmittel enthalten sein.

50 Ebenso können erforderlichenfalls nicht-flüchtige Lösemittel, beispielsweise Polyetherpolyole in Form ihrer Homo-, Co- und Block-Co-Polymere mit einem Siedepunkt bei Normaldruck von größer als 150°C, vorzugsweise größer als 250°C enthalten sein.

Außerdem kommen Konservierungsmittel und Sterilisierungsmittel in Betracht, die für die keimfreie Prozeßführung im Verlauf des Herstellungsverfahrens erforderlich sind, eingesetzt werden.

Ebenso können gegebenenfalls Oleophobiermittel eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen.

55 Die Herstellung erfolgt im allgemeinen dadurch, daß man den Feststoff der Komponente a) in Form seines gefinigten oder ungefinigten Pulvers oder wasserfeuchten Preßkuchens in eine homogene Mischung aus Wasser oder wäbrig-organischen Medium, wenigstens eines Teils der Komponente b) bzw. b1) oder b2) gegebenenfalls eines Teils der übrigen Komponenten c), d) und weiterer Zusätze und Verflüssigungsmittel e) einbringt und homogenisiert, und mittels kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Naßzerkleinerungs-Verfahrens wie z. B. Rührer- oder Dissolverhomogenisierung, 60 Mahlen, Kneten oder Hochdruckhomogenisierung in die gewünschte Feinverteilung der Feststoffteilchen überführt bzw. dispergiert, wobei gegebenenfalls ein Teil der Komponenten b) bzw. b1) oder b2) c), d) und Verflüssigungsmittel e) während der Dispergierung zugesetzt werden kann.

Anschließend wird die so erhaltene Dispersion gegebenenfalls mit weiterem Wasser oder wasser-organischen Medium, den noch erforderlichen Anteilen der Komponenten b) bzw. b1) oder b2), c), gegebenenfalls d) und gegebenenfalls 65 weiteren Zusätzen eingestellt und mittels eines geeigneten Verfahrens zu der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation auf eine Restfeuchte von weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5% getrocknet.

Die Zugabe der Komponente c) erfolgt vorzugsweise entweder ganz oder teilweise vor oder während der Pigmentdispergierung, oder ganz oder teilweise im Anschluß an die Pigmentdispergierung vor der Trocknung.

Als geeignete Verfahren zur Trocknung sind zu nennen: Sprühtrocknung, insbesondere Einstoffsprühtrocknung mittels Hochdruck- bzw. Drallkammerdüsen, Scheibensprühtrocknung, Sprühtrocknung mit integrierter oder nachgeschalteter Fließbettagglomeration und/oder Fließbettrocknung, Gefriertrocknung mit vor- oder nachgeschalteter Granulation, Aufbauagglomeration, beispielsweise nach dem Teller- oder Trommelgranulationsverfahren, gegebenenfalls mit teilweise vorgetrocknetem Produkt, Wirbelschichtrocknung und -granulation, Mischeragglomeration und -trocknung, gegebenenfalls in Kombination mit Wirbelschicht- bzw. Fließbettrocknung, Misch-Agglomeration in Suspension mit nachgeschalteter Wirbelschicht- oder Fließbettrocknung, Granulation mittels Pastenverformung und nachgeschalteter Nach-

rocknung und Zerkleinerung sowie Dampfstrahlagglomeration.

Kombinationen der genannten Verfahren sind ebenso möglich.

Besonders bevorzugt sind die Verfahren der Sprühtrocknung mittels Drallkammerdüsen, die Sprühtrocknung mit integrierter oder nachgeschalteter Wirbelschicht-Agglomeration und/oder -Trocknung, die Aufbauagglomeration nach dem Tellerverfahren, sowie die Wirbelschichtgranulation und -trocknung.

Gegebenenfalls können Anteile der übrigen Komponenten auch unmittelbar vor oder im Verlauf des Trocknungs- und Granulierungsverfahrens eingebracht werden.

Die Naßzerkleinerung bei organischen Pigmenten und Ruß der Komponente a) umschließt im allgemeinen eine Vorzerkleinerung z. B. mittels schnelllaufenden Rührern oder Dissolvers sowie eine Feinmahlung mittels z. B. Kneten, Walzenstühle, Kneitschnecken, Kugelmühlen, Schwingmühlen und insbesondere schnelllaufenden Rührwerkskugelmühlen mit Mahlkörpern vorzugsweise von 0,1 bis 2 mm Durchmesser infrage. Die Mahlkörper können dabei aus Glas, Keramik, Metall, z. B. Stahl, oder Kunststoff sein. Vorzugsweise liegt die Mahltemperatur im Verlauf der Naßzerkleinerung unter 250°C, in der Regel unter 60°C, insbesondere jedoch unterhalb des Trübungspunktes der eingesetzten Verbindungen der Komponente b), c) und e).

Ausreichende Feinverteilung der organischen Pigmente i.A. ist erreicht, wenn die mittlere Teilchengröße der Pigmente (Primärteilchen und/oder Aggregate) weniger als 3 µm, vorzugsweise weniger als 1 µm beträgt (ex Massenverteilung).

Die Trocknung und Granulierung insbesondere organischer Pigmente erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur der Trocknungsgase (i.A. Luft) von 70–220°C, insbesondere 80–180°C (Gaseintrittstemperatur).

In einer ebenfalls bevorzugten Verfahrensweise kann die Feinmahlung teilweise oder vollständig in einem Hochdruck-homogenmischer oder in einem Strahldispersgator (bekannt aus DE-A 195 26 845) erfolgen.

Die Naßzerkleinerung bei anorganischen Pigmenten und Füllstoffen kann prinzipiell in gleicher Weise wie oben beschrieben, vorzugsweise in der für organische Pigmente geltenden Verfahrensweise, erfolgen.

Im allgemeinen sind jedoch Dispergierungen mittels schnelllaufenden Rührwerken, Dissolvern, Rotor-Stator-Mühlen, Korundscheibenmühlen bei geeigneter Konsistenz (Viskosität) und in der Regel hohem Pigmentgehalt (>40 Gew.-%) der Pigmentsuspension zur Erzielung der gewünschten Feinverteilung ausreichend.

Ebenso ist es in verschiedenen Fällen möglich, insbesondere bei Füllstoffpigmenten und teilweise anorganischen Oxidpigmenten, z. B. aus den Herstellungsverfahren der Pigmente oder Füllstoffe, direkt Slurries zu entnehmen, diese mit den einzelnen Komponenten zu mischen und anschließend – ohne Naßzerkleinerung – zum Granulat zu trocknen.

Die Trocknungsgastemperatur beträgt bei anorganischen Pigmenten i.A. weniger als 440°C, insbesondere 70–300°C.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen in Form ihrer Granulate zeichnen sich vorzugsweise aus durch:

- einen im Vergleich zu Flüssigpräparationen höheren Pigmentgehalt,
- keine oder nur sehr geringe Staubentwicklung bei Handling und Applikation,
- ausgezeichnete Abriebfestigkeit und geringe Kompaktierungsneigung bzw. Verklumpungsneigung, gleichmäßige Kornverteilung und gute Schütt-, Riesel- und Dosierfähigkeit,
- im wesentlichen frei von Konservierungsmitteln sowie Mitteln zur Erhöhung der Gefrier- und/oder Eintrocknungsbeständigkeit,
- sehr gute Lagerfähigkeit,
- wirtschaftliche und ökologische Vorteile hinsichtlich Verpackung, Lagerung und Transport, wie z. B. Verpackung in Papiertüten.

Darüber hinaus sind sie leicht in Wasser oder wässrigen Anwendungssystemen einzubringen und – ähnlich wie vergleichbare Flüssigpräparationen – mit sehr geringem Energieeintrag bspw. durch Einrühren zu verteilen und einzumischen. In den in der Praxis anzutreffen farblosen und weißen (üblicherweise TiO₂, BaSO₄ oder anderen anorganischen Füllstoff-haltigen Dispersionsfarben, die auf polymeren Bindemitteldispersionen in Form von u. a. Acrylaten, Styrolacrylaten, Polyvinylacetaten, Polyurethanen, Polysiloxanen beruhen sowie in Dispersionsilikatfarben, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen, durch eine hervorragende Verträglichkeit aus und ergeben flockungsstabile stippen- und streifenfreie Anstriche. Die Farbentwicklung – Farbstärke, Brillanz, Farbton, gegebenenfalls Deckkraft – der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen enthaltend ein organisches oder anorganisches Farbpigment ist mindestens gleich oder besser im Vergleich zu dispergierten flüssigen Pigmentpräparationen, wenn in beiden Fällen gleiche Mengen an Farbpigment der Komponente a) eingetragen werden.

Die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen sind außerdem zum Einfärben und Pigmentieren von anderen, Wasser verdünnbaren Anstrichsystemen hervorragend geeignet, wie z. B. wasserverdünnbare Lacke, z. B. auf Basis Alkydharz-emulsionen, wasserverdünnbare Einbrennlacke, sowie wasserverdünnbare 2 Komponenten Polyurethanlacke.

Aufgrund der hohen Pigmentanteile der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen sowie dem weitgehenden Verzicht auf Feuchtbinder oder Rheologieadditiven der üblichen flüssigen Präparationen, können höhere Einfärbungen und Füllungen der Anstrichmittel erreicht werden, ohne negative Auswirkung auf rheologisches oder applikationstechnisches Verhalten der Anstrichmittel.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen in wässrigen Bindemittelsystemen (z. B. in Dispersionsfarben, Dispersionsputzen, Druckfarben, Lackfarben und anderen Beschichtungssystemen) ist vorzugsweise dadurch

gekennzeichnet, daß die zur Einstellung des gewünschten Farbtons und Farbstärke erforderliche Menge des oder der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation(en) in das wässrige Bindemittelsystem, in dem gegebenenfalls TiO_2 , BaSO_4 oder andere anorganische Weiß- oder Buntpigmente feinteilig dispergiert sind, beispielsweise von Hand oder maschinell mittels z. B. Rührwerksapparaturen einbringt und homogen verteilt, gegebenenfalls zusammen mit weiteren üblichen Zuschlagstoffen und mittels allgemein bekannter Verfahren wie z. B. Streichen, Spritzen, Rollen,

Rakeln, Tauchen die Beschichtung auf den verschiedenen Substraten durchführt. Ferner sind die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen, insbesondere solche auf Basis anorganischer Pigment und Ruß sehr gut geeignet zur Einfärbung von Baustoffen wie z. B. Beton, Asphalt und Zementmörtelmischungen, zur Herstellung von Bautenschutzmitteln, zur Einfärbung von Dichtungsmassen (z. B. Acryl) und zur Einfärbung anderer zementbasierender Baustoffe.

Insbesondere sind die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen geeignet zur Einfärbung, worunter auch die Nuancierung verstanden wird, von Papier in der Masse, Papierstreichfarben sowie Non-woven und Folien, beispielsweise Celluloseacetatfolien.

Die Einfärbung von Papier in der Masse ist vorzugsweise dadurch gekennzeichnet, daß man in einem 1. Schritt beispielsweise Zellstoff oder eine Zellstoffmischung, zusammen mit Wasser, üblichen Füllstoffen wie z. B. anorganische Weißpigmente, Kalziumcarbonat, Kaolin, den erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen (mit anorganischen oder organischen Farbpigmenten als Komponente a) sowie gegebenenfalls übliche Hilfsmittel wie z. B. Leimungsmittel, Naßfestmittel, Entschäumer in einem geeigneten Aggregat wie z. B. sogenannte Holländer, Pulper oder Mischbütte bei ausreichender Turbulenz aufschlägt, anschließend (Schritt 2) die Stoffmischung durch Zugabe von Wasser, gegebenenfalls weiteren üblichen Hilfsmitteln wie z. B. Naßfestmittel, Retentionsmittel, Mittel zur Einstellung des pH-Wertes weiter verdünnt und im Anschluß daran (Schritt 3) die so erhaltene Stoffmischung dem Stoffauflauf einer Papiermaschine zuführt, auf der die Blattbildung und Trocknung zum gewünschten Papier erfolgt. Die Zugabe der erfindungsgemäßen Pigmentpräparation kann auch im Anschluß an Schritt 1 in der Mischbütte oder in Verbindung mit Schritt 2 erfolgen.

Hierbei zeichnen sich die erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen durch ein hervorragendes Retentionsverhalten (hohe Farbausbeute) und geringe Schaumneigung im Verlauf des Herstellverfahrens aus. Selbst bei hohen Einfärbungen von mehr als 10 Gew.-% der Pigmentpräparationen, bezogen auf Zellstoff, ist die Schaumneigung so gering, daß der Einsatz von Entschäumern auf ein Minimum reduziert werden kann.

Beispiel 1

Gelbe Pigmentpräparation auf Basis C.I. Pigment Yellow 74

An einem Schnellrührer wurden 13,2 Teile vollentsalztes Wasser vorgelegt und 0,5 Teile eines teilhydrolysierten Polyvinylalkohols (Airvol® 523, Fa. Air Products) bei einer Temperatur von 70°C gelöst und anschließend nach Abkühlung auf Raumtemperatur 2,5 Teile einer 60%igen wässrigen Lösung eines Alkoxylierungsproduktes gemäß Formel (X) hergestellt durch Kondensation von 2,7 mol Vinyltoluol mit 1 mol Phenol und anschließender Umsetzung mit 50 mol Ethylenoxid unter Rühren eingetragen sowie

5,0 Teile des organischen Pulverpigmentes C.I. Pigment Yellow 74 (deckend) eingetragen und homogenisiert, wobei der pH-Wert mittels verdünnter Natronlauge auf 7 eingestellt wurde.

Anschließend erfolgte eine Perlmahlung unter Kühlung auf einer horizontalen, geschlossenen Rührwerksperlmühle mit Scheibenrührwerk unter Einsatz von Glasperlen (0,47–0,63 mm Durchmesser), Mahlkörperfüllgrad 70 Vol.-%, Mahlraumvolumen 2 Liter, Durchsatz 7 kg/h in 3 Passagen.

Man erhielt eine Pigmentsuspension mit einer hohen Feinverteilung, die keine Teilchen über 1 µm mehr enthält.

Die Suspension wurde mit weiterem Wasser auf einen Trockengehalt von 20,6% eingestellt und anschließend auf einem sog. Einstoff-Sprühtrockner mit folgenden Einstellungen getrocknet:

Düse: Drallkammerdüse mit 1,09 mm Bohrung

Düsendruck: 29 bar

Düsendurchsatz: 97 kg/h

Lufteintrittstemp.: 160°C

Luftaustrittstemp.: 64°C

Man erhielt ein staubfreies, sehr gut rieselfähiges Granulat mit einer mittleren Partikelgröße (ex Massenverteilung) von ca. 220 µm und folgender Zusammensetzung:

70,0% Pigment C.I.P.Y. 74

21,0% Verbindung gemäß Formel (X)

7,0% Polyvinylalkohol

2,0% Restfeuchte (Wasser)

Die erhaltene erfindungsgemäße Pigmentpräparation zeigte sehr gut Verträglichkeit in handelsüblichen wässrigen, lösemittelfreien und teil-lösemittelhaltigen Dispersionsweißfarben. Sie ließ sich leicht, bspw. von Hand, in die Weißfarben einrühren und ergab farbstärke, flockungsstabile und stippenfreie Anstriche, die selbst durch 2minütiges Nachrühren mittels Schnellrührer in der Farbentwicklung nicht wesentlich verbessert werden konnten. Pigmentierungen mit über 10 Teilen der Präparation in 100 Teilen der Weißfarben waren möglich.

Zum Vergleich wurde eine handelsübliche flüssige Pigmentpräparation des gleichen Farbpigmentes (Beispiel 8 aus DE-A 195 11 624, Pigmentgehalt 35%) nach dem Verfahren wie oben beschrieben hergestellt. Die Aufstrichbewertung erfolgte durch Eintrag von 1,5 Teilen der erfindungsgemäßen Präparation gegen 3 Teile der Vergleichspräparation in jeweils 100 Teilen einer handelsüblichen Weißfarbe mittels Einrühren von Hand (2 min) und Aufstrich auf einem weißen Prüfkarton mittels 100 µm Rakel. Die Farbmetrische Messung mittels Cielab-System ergab:

	Vergleich	Präparation	
	Flüssig	Granulat	
Farbstärke (%)	100	104	5
Restfarbabstand dE	-	0,4	

Ebenso zeigte die Präparation auch nach 4-wöchiger Lagerung bei 50°C im Vergleich zur Lagerung bei Raumtemperatur nur einen geringen Farbstärkeabfall im Aufstrichprüfverfahren von weniger als 2%. 10

Die Pigmentpräparation ließ sich außerdem leicht in folgenden handelsüblichen Lacksystemen einarbeiten und zeigte dort gute Verträglichkeiten:

Alkydharzemulsionslack (wässrige, farblos)
2 K- PUR Decklack (wasserverdünnbar, weiß)
Einbrennlack (wasserverdünnbar, weiß) 15

Beispiel 2

Violette Pigmentpräparation auf Basis C.I. Pigment Violet 23 20

An einem Schnellrührer wurden
20,6 Teile vollentsalztes Wasser vorgelegt,
2,9 Teile des gleichen Alkoxylierungsproduktes gemäß Formel (X) aus Beispiel 1,
7,3 Teile eines Oxalkylierungsproduktes von Rizinusöl mit 30 Mol-Einheiten Ethylenoxid und
35,8 Teile des Preßkuchens des organischen Farbpigmentes C.I. Pigment Violet 23 mit einem Trockengehalt von
52,6 Gew.-% eingetragen und homogenisiert, wobei der pH-Wert mittels verdünnter Natronlauge auf 7 eingestellt wurde. 25

Anschließend erfolgte eine Perlmahlung unter Kühlung unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben.

Man erhielt eine Pigmentsuspension mit einer hoher Feinverteilung, die keine Teilchen über 1,0 µm mehr enthielt.
61,0 Teile der so erhaltenen Mahlsuspension wurden mit
28,0 Teilen einer 10%igen wässrigen Lösung eines teilhydrolysierten Polyvinylalkohols (Mowiol® 4-88, Fa. Hoechst) am
Schnellrührer gemischt und man erhielt eine Pigmentsuspension mit einem Trockengehalt von 32,4%. 30

Anschließend erfolgte eine Trocknung auf einem sog. Einstoff-Sprühtrockner mit folgenden Einstellungen:

Düse: Drallkanaldüse mit 1,09 mm Bohrung
Düsendruck: 6 bar
Düsendurchsatz: 114 kg/h
Luft Eintrittstemperatur: 80°C
Luft Austrittstemperatur: 62°C 35

Man erhielt ein staubfreies, sehr gut rieselfähiges Granulat mit einer mittleren Partikelgröße (ex Massenverteilung) von ca. 120 µm und folgender Zusammensetzung: 40

60,4% Pigment C.I.P.V.23
5,6% Verbindung gemäß Formel (X)
23,4% Rizinusöloxalkylierungsprodukt
9,7% Polyvinylalkohol
0,9% Restfeuchte (Wasser) 45

Die erhaltene erfindungsgemäße Pigmentpräparation zeigte sehr gute Verträglichkeit in handelsüblichen wässrigen, lösemittelfreien und teil-lösemittelhaltigen Dispersionsweißfarben. Sie ließ sich leicht, bspw. von Hand, in die Weißfarben einrühren und ergab farbstarke, flockungsstabile und stippenfreie Anstriche, die selbst durch 2 minutiges Nachrühren mittels Schnellrührer in der Farbentwicklung nicht wesentlich verbessert werden konnten. Pigmentierungen mit über 10 Teilen der Präparation in 100 Teilen der Weißfarben waren möglich. 50

Zum Vergleich wurde eine handelsübliche flüssige Pigmentpräparation des gleichen Farbpigmentes (Beispiel 16 aus DE-A 195 11 624, Pigmentgehalt 25%) nach dem Verfahren wie oben beschrieben hergestellt. Die Aufstrichbewertung erfolgte durch Eintrag von 1,5 Teilen der erfindungsgemäßen Präparation gegen 3,6 Teile der Vergleichspräparation in jeweils 100 Teilen einer handelsüblichen Weißfarbe mittels Einrühren von Hand (2 min) und Aufstrich auf einem weißen Prüfkarton mittels 100 µm Rakel. Die Farbmetrische Messung mittels Cielab-System ergab: 55

	Vergleich	Präparation	
	Flüssig	Granulat	
Farbstärke (%)	100	106	60
Restfarbabstand dE	-	0,54	
Chroma dC	-	0,48	65

Ebenso zeigte die Präparation auch nach 4-wöchiger Lagerung bei 50°C im Vergleich zur Lagerung bei Raumtemperatur nur einen geringen Farbstärkeabfall im Aufstrichprüfverfahren von weniger als 5%.

Die Pigmentpräparation ließ sich außerdem leicht in den in Beispiel 1 genannten handelsüblichen Lacksystemen einarbeiten und zeigte dort gute Verträglichkeiten.

Beispiel 3

Rote Pigmentpräparation auf Basis C.I. Pigment Red 101

An einem Dissolver wurden

20,0 Teile vollentsalztes Wasser vorgelegt und

0,2 Teile einer anionischen Polyhydroxyverbindung (Xanthan Gum, Fa. ADM (GB))

vollständig kalt gelöst; anschließend wurden

1,54 Teile eines Oxalkylierungsproduktes auf Basis von hydriertem Rizinusöl mit 40 Mol-Einheiten Ethylenoxid,

1,25 Teile einer 20%igen Lösung eines Umsetzungsproduktes von Phosphonohernsteinsäuretetramethylesters mit Polyethylenglykol Mol-Gew. 400 und Laurylalkohol ("Phosphonsäureester") gemäß Komponente b2) hergestellt wie in Bei-

spiel 4, EP 0012351 beschrieben) sowie

20,0 Teile des anorganischen Farbpigmentes C.I. Pigment Rot 101 (Bayferrox® 130M, Bayer AG) eingetragen, der pH-Wert mittels verdünnter Natronlauge auf 8,4 eingestellt und die Suspension mit einer Drehzahl von 3000 min⁻¹ 30 Minuten am Dissolver dispergiert.

Nach Einstellung mittels Wasser auf einen Feststoffgehalt von 40% erfolgte anschließend eine Trocknung auf einem sog. Einstoff-Sprühtrockner mit folgenden Einstellungen:

Düse: Drallkammerdüse mit 1,09 mm Bohrung

Düsendruck: 33 bar

Düsendurchsatz: 105 kg/h

Luft Eintrittstemperatur: 180°C

Luft Austrittstemperatur: 80°C

Man erhielt ein staubfreies, sehr gut rieselfähiges Granulat mit einer mittleren Partikelgröße (ex Massenverteilung) von ca. 180 µm und folgender Zusammensetzung:

88,7% Pigment Pigment Red

1,1% Phosphonsäureester

6,8% Rizinusöloxalkylierungsprodukt

0,9% anionische Polyhydroxyverbindung

2,5% Restfeuchte (Wasser)

Die erhaltene erfindungsgemäße Pigmentpräparation zeigte sehr gute Verträglichkeit in handelsüblichen wässrigen, lösemittelfreien und teil-lösemittelhaltigen Dispersionsweißfarben.

Zum Vergleich wurde eine handelsübliche flüssige Pigmentpräparation des gleichen Farbpigmentes (LEVANOX® Rot 130-LF, Bayer AG, Pigmentgehalt 65%) herangezogen. Die koloristische Bewertung erfolgte, indem 1,5 Teile der erfindungsgemäßen Präparation bzw. 2,05 Teile der Vergleichspräparation in jeweils 100 Teilen einer handelsüblichen Weißfarbe (Blanc Pour Degrade®, Fa. Richard Colorant (F)) von Hand eingerührt und anschließend 10 min mittels Schnellrührer homogenisiert wurden. Der Aufstrichvergleich erfolgte auf einem weißen Prüfkarton mittels 100 µm Rakel. Die farbmimetrische Messung mittels Cielab-System ergab:

	Vergleich	Präparation
	Flüssig	Granulat
Farbstärke (%)	100	98,6
Restfarbabstand dE	-	0,35

Ebenso zeigte die Präparation auch nach 4-wöchiger Lagerung bei 50°C, im Vergleich zur Lagerung bei Raumtemperatur nur einen geringen Farbstärkeabfall im Aufstrichprüfverfahren von weniger als 2%.

Beispiele 4-6

Mit dem Verfahren wie in Beispiel 1 beschrieben wurden weitere vorteilhafte Pigmentpräparationen hergestellt mit folgenden Zusammensetzungen:

Beispiel 4

68,6% Pigment C.I. Pigment Rot 112

12,7% Verbindung gemäß Formel (X) hergestellt durch Kondensation von 2 mol Styrol mit 1 mol Phenol und anschließender Umsetzung mit 13,4 mol Ethylenoxid,

2,0% Polyvinylalkohol

15,6% Verbindung der Formel (II)

1,1% Restfeuchte (Wasser)

Beispiel 5

74% Pigment C.I. Pigment Grün 7
 5,6% Verbindung gemäß Formel (X) wie in Beispiel 4)
 9,5% Polyvinylalkohol
 9,4% Verbindung der Formel (II)
 1,5% Restfeuchte (Wasser)

5

Beispiel 6

72,5% Pigment C.I. Pigment Blau 15 : 3
 6,2% Verbindung gemäß Formel (X) wie in Beispiel 4
 9,9% Polyvinylalkohol
 10,1% Verbindung der Formel (II)
 1,3% Restfeuchte (Wasser)

10

15

Beispiel 7

Gelbe Pigmentpräparation auf Basis Pigment Yellow 155

20

An einem Schnellrührer wurden
 437,0 Teile vollentsalztes Wasser vorgelegt, und
 150,0 Teile eines Kondensationsproduktes als Komp. b1) in Form seiner 29,2%igen wässrigen Lösung, hergestellt wie in
 Beispiel 5 aus DE-A-198 01 759 beschrieben,
 16,0 Teile eines Oxalkylierungsproduktes gemäß Formel (XI), hergestellt wie in Beispiel 10 aus DE-A- 198 01 759 be- 25
 schrieben,
 700,0 Teile einer anionischen Polyhydroxyverbindung (Xanthan Gum, Fa. ADM (GB)) in Form ihrer 1%igen wässrigen
 Lösung sowie
 700,0 Teile des organischen Farbpigmentes C.I. Pigment Yellow 155 eingetragen, der pH-Wert mittels verdünnter Na-
 tronlauge auf 7,1 eingestellt und die Suspension homogen angeschlagen. 30

Anschließend erfolgte eine Perlmahlung unter Kühlung auf einer horizontalen, geschlossenen Rührwerksperlmühle
 mit Scheibenrührwerk unter Einsatz von Glasperlen (0,47–0,63 mm Durchmesser), Mahlkörperfüllgrad 70 Vol.-%,
 Mahlräumvolumen 2 Liter, Durchsatz 6,5 kg/h in 2 Passagen.

Man erhielt eine Pigmentsuspension mit einer hoher Feinverteilung, die keine Teilchen über 1 µm mehr enthielt.

Die Suspension wurde mit weiterem Wasser auf einen Trockengehalt von 25% eingestellt und anschließend auf einem 35
 sog. Einstoff-Sprühtrockner mit folgenden Einstellungen getrocknet:

Düse: Drallkammerdüse mit 1,09 mm Bohrung

Düsendruck: 29 bar

Düsendurchsatz: 89 kg/h

Luft Eintrittstemperatur: 160°C

40

Luft Austrittstemperatur: 72°C

Man erhielt ein staubfreies, sehr gut rieselfähiges Granulat mit einer mittleren Partikelgröße (ex Massenverteilung)
 von ca. 200 µm und folgender Zusammensetzung:

90,5% Pigment Pigment Yellow 155

5,7% Kondensationsprodukt (Komp. b1)

45

0,9% Oxalkylierungsprodukt gemäß Formel (XI), (Komp. b)

2,1% anionische Polyhydroxyverbindung (Komp. c)

0,8% Restfeuchte (Wasser)

Die erhaltene erfindungsgemäße Pigmentpräparation zeigte sehr gut Verträglichkeit in handelsüblichen wässrigen, lö- 50
 semittelfreien und teil-lösemittelhaltigen Dispersionsweißfarben. Sie ließ sich leicht, bspw. von Hand, in die Weißfarben
 einrühren und ergab farbstarke, flockungsstabile und stippenfreie Anstriche, die selbst durch 2minütiges Nachrühren
 mittels Schnellrührer in der Farbentwicklung nicht verbessert werden konnten. Pigmentierungen mit über 10 Teilen der
 Präparation in 100 Teilen der Weißfarben waren möglich.

Auch nach 4 Wochen Lagerung bei 50°C zeigte sich kein Farbstärkeabfall. Insbesondere zeigte die Präparation her- 55
 vorragende Eigenschaften bei Verwendung zur Massefärbung von Papier und ergaben in der Prüfung analog den Anwen-
 dungsbeispielen 30–38 aus DE-A 198 01 759 sehr farbstarke und brillante Einfärbungen der Papiere. Im Vergleich zu der
 nach Beispiel 17 aus DE-A 198 01 759 hergestellten flüssigen Pigmentpräparation ergaben sich bei gleich hohen Einträ-
 gen in Bezug auf den Gehalt des Rohpigments gleiche Farbstärke und koloristische Eigenschaften der Papiere und der
 daraus hergestellten Verpressungen mit Melaminformaldehydharz.

Aufgrund des hohen Pigmentgehaltes der erfindungsgemäßen Pigmentpräparationen konnten im Vergleich zu der 60
 Flüssigpräparation (Beispiel 17 aus DE-A 198 01 759) sogar mengenmäßig höhere und farbintensivere Einfärbungen er-
 reicht werden ohne Nachteile hinsichtlich des Schaumverhaltens während der Papierherstellung.

Beispiel 8

65

Rote Pigmentpräparation auf Basis C.I. Pigment Rot 101

An einem Dissolver wurden

9,23 Teile vollentsalztes Wasser vorgelegt und

0,1 Teile einer anionischen Polyhydroxyverbindung (Xanthan Gum, Fa. ADM (GB)) vollständig kalt gelöst; anschließend wurden

0,25 Teile Umsetzungsproduktes von Phosphonobernsteinsäuretetramethylestern mit Polyethylenglykol Mol.-Gew. 400 und Laurylalkohol ("Phosphonsäureester" gemäß Komponente b3), hergestellt wie in Beispiel 4, EP 0012351 beschrieben) sowie

20,0 Teile des anorganischen Farbpigmentes C.I. Pigment Rot 101 (Bayferrox®130M, Bayer AG) eingetragen sowie der pH-Wert mittels verdünnter Natronlauge auf 8,5 eingestellt und die Suspension mit einer Drehzahl von 3000 min⁻¹ 30 Minuten am Dissolver dispergiert.

10 Nach Einstellung auf einen Feststoffgehalt von 45% erfolgte anschließend eine Trocknung auf einen sog. Einstoff-Sprühtrockner mit folgenden Einstellungen:

Düse: Drallkammerdüse mit 1,09 mm Bohrung

Düsendruck: 38 bar

Düsendurchsatz: 95 kg/h

15 Luft Eintrittstemperatur: 180°C

Luft Austrittstemperatur: 80°C

Man erhielt ein staubfreies, sehr gut rieselfähiges Granulat mit einer mittleren Partikelgröße (ex Massenverteilung) von ca. 170 µm und folgender Zusammensetzung:

98,0% Pigment C. LPigment Rot

20 1, 2% Phosphonsäureester (Komp. b3)

0,5% anionische Polyhydroxyverbindung (Komp. c)

0,3% Restfeuchte (Wasser)

Die erhaltene erfindungsgemäße Pigmentpräparation zeigte sehr gute Verträglichkeit in handelsüblichen wäßrigen, lösemittelfreien und teillösemittelhaltigen Dispersionsweißfarben. Insbesondere war sie auch in handelsüblichen Silikatbindemittelfarben (stark alkalisch) sehr gut verträglich.

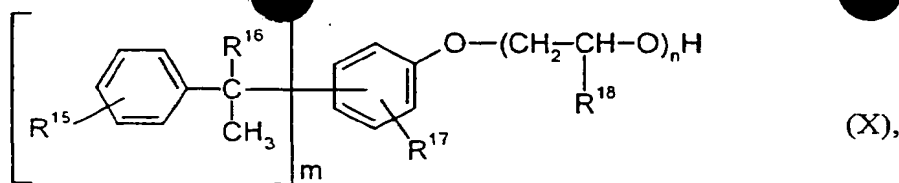
25 Zum Vergleich wurde eine handelsübliche flüssige Pigmentpräparation des gleichen Farbpigmentes (LEVANOX® Rot 130-LF, Bayer AG, Pigmentgehalt 65%) herangezogen. Die koloristische Bewertung erfolgte, indem 1,5 Teile der erfindungsgemäßen Präparation bzw. 2,26 Teile der Vergleichspräparation in jeweils 100 Teilen einer handelsüblichen Weißfarbe (Blanc Pour Degrade®, Fa. Richard Colorant (F)) von Hand eingerührt und anschließend 10 min mittels Schnellrührer homogenisiert wurden. Der Aufstrichvergleich erfolgte auf einem weißen Prüfkarton mittels 100 µm Rakel. Die farbmetrische Messung mittels Cielab-System ergab:

	Vergleich Flüssig	Präparation Granulat
35 Farbstärke (%)	100	100
Restfarbanstand dE	-	0,25

40 Ebenso zeigte die Präparation auch nach 4wöchiger Lagerung bei 50°C. Im Vergleich zur Lagerung bei Raumtemperatur keinen Farbestärkeabfall.

Patentansprüche

- 45 1. Feste Pigmentpräparationen, enthaltend
- a) wenigstens ein Pigment,
 - b) wenigstens einen gegebenenfalls ionisch modifizierten Phenol-Styrol-Polyglykoether und
 - c) wenigstens ein organisches Verdickungsmittel.
- 50 2. Feste Pigmentpräparationen, enthaltend
- a) wenigstens ein Pigment,
 - b1) wenigstens ein Kondensationsprodukt auf Basis von
 - A) sulfonierten Aromaten
 - B) Aldehyden und/oder Keton und gegebenenfalls
 - C) einer oder mehreren Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der nicht sulfonierten Aromaten, Harnstoff und Harnstoffderivaten und
 - c) wenigstens ein organisches Verdickungsmittel.
- 55 3. Feste Pigmentpräparationen, enthaltend
- a) wenigstens ein Pigment
 - b2) wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe der Phosphorsäure, Phosphonsäure und deren Derivaten und
 - c) wenigstens ein organisches Verdickungsmittel.
- 60 4. Feste Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine mittlere Korngröße von 20 bis 5000 µm, vorzugsweise von 100 bis 2000 µm (bestimmt aus der Massenverteilung) besitzen.
- 65 5. Feste Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Komponente b) einen HLB-Wert von 10 bis 20, insbesondere von 12 bis 18 besitzt.
6. Feste Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Phenol-Styrol-Polyglykoether ein solche der Formel (X) eingesetzt wird



worin

R^{15} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

R^{16} für Wasserstoff oder CH_3 steht,

R^{17} Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder Phenyl bedeutet,

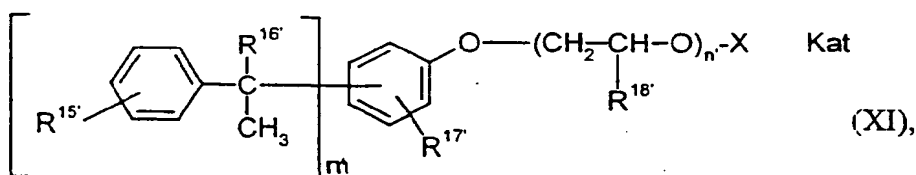
m eine Zahl von 1 bis 4 bedeutet,

n eine Zahl von 6 bis 120 bedeutet,

R^{18} für jede durch n indizierte Einheit gleich oder verschieden ist und für Wasserstoff, CH_3 oder Phenyl steht, wobei im Falle der Mitwesenheit von CH_3 in den verschiedenen $\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\text{CH}(\text{R}^{18})\text{---}\text{O})\text{---}$ -Gruppen in 0 bis 60% des Gesamtwertes von n R^{18} für CH_3 und in 100 bis 40% des Gesamtwertes von n R^{18} für Wasserstoff steht und wobei im Falle der Mitwesenheit von Phenyl in den verschiedenen $\text{---}(\text{CH}_2\text{---}\text{CH}(\text{R}^{18})\text{---}\text{O})\text{---}$ -Gruppen in 0 bis 40% des Gesamtwertes von n R^{18} für Phenyl und in 100 bis 60% des Gesamtwertes von n R^{18} für Wasserstoff stehen

und/oder

als ionisch modifiziertes Alkoxylierungsprodukt (X) ein solches der Formel (XI) eingesetzt wird



worin

$\text{R}^{15'}$, $\text{R}^{16'}$, $\text{R}^{17'}$, $\text{R}^{18'}$, m' und n' den Bedeutungsumfang von R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , m bzw. n , jedoch unabhängig hiervon, annehmen.

X die Gruppe ---SO_3^\ominus , ---SO_2^\ominus , $\text{---PO}_3^{\ominus\ominus}$ oder $\text{---CO}(\text{R}^{19})\text{---COO}^\ominus$ bedeutet,

Kat ein Kation aus der Gruppe von H^\oplus , Li^\oplus , Na^\oplus , K^\oplus , NH_4^\oplus oder $\text{---HO---CH}_2\text{CH}_2\text{---NH}_4^\oplus$ ist, wobei im Falle von $\text{X} = \text{---PO}_3^{\ominus\ominus}$ zwei Kat vorliegen und

R^{19} für einen zweiwertigen aliphatischen oder aromatischen Rest steht, vorzugsweise für C_1 - C_4 -Alkylen, insbesondere Ethylen, C_2 - C_4 -einfach ungesättigte Reste, insbesondere Acetylen oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl, insbesondere ortho-Phenylen steht, wobei als mögliche Substituenten vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkoxycarbonyl oder Phenyl in Frage kommen.

7. Feste Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als organischer Verdicker der Komponente c) eine Verbindung eingesetzt wird, deren 4%ige wässrige Lösung bei 20°C eine Viskosität von ≥ 2 mPas aufweist.

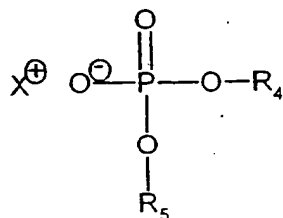
8. Feste Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß als organischer Verdicker der Komponente c) Verbindungen, ausgewählt aus der nachfolgenden Gruppen eingesetzt werden:

- Dextrine oder Cyclodextrine,
- Stärke und Stärkederivate, insbesondere abgebaute oder teilabgebaute Stärke,
- anionische Polyhydroxyverbindungen, insbesondere Xanthan sowie Carboxymethylcellulose,
- Cellulosederivate, insbesondere Methylcellulose, Hydroxyethyl- oder Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylcellulose,
- partiell hydrolysierte Polymerisate von Vinylacetat, vorzugsweise Polyvinylalkohol, die zu mehr als 70% hydrolysiert sind und/oder Vinylalkohol-Copolymerisate, vorzugsweise Copolymere aus Vinylacetat und Alkylvinylester, die partiell oder vollständig verseift sind, sowie Polyvinylalkohol selbst,
- Polymerisate von N-Vinylpyrrolidon, oder Copolymerisate mit Vinylestern.

9. Feste Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten

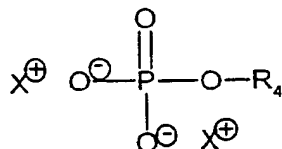
- 20-98 Gew.-%, vorzugsweise 30-95 Gew.-% der Komponente a)
- 0,1-100 Gew.-%, vorzugsweise 0,5-60 Gew.-% der Komponente b), b1) und/oder b2), bezogen auf Pigment der Komponente a)
- 0,1-4 mg/m^2 , vorzugsweise 0,1-2 mg/m^2 der Komponente c), bezogen auf die spezifische Oberfläche des Pigments der Komponente a)
- sowie
- 0-15 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-5 Gew.-% Wasser, bezogen auf Pigment der Komponente a).

10. Feste Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 3, enthaltend als Komponente b2) wenigstens eine Verbindung der Formeln III bis V.



(III)

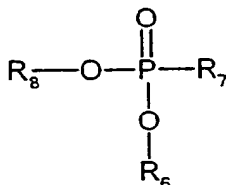
oder



(IV)

wobei

R^4 und R^5 unabhängig einen organischen Rest mit 1–20 C-Atomen bedeuten und X^{\oplus} für H, oder ein einwertiges Kation steht,



(V)

worin

R_6 für H, oder einen organischen Rest mit 1–20 C-Atomen steht,

R_7 C_{11} – C_{22} -Alkyl- oder Cycloalkyl, C_7 – C_{18} -Aralkyl, oder einen Rest der allgemeinen Formel

$-\text{R}_9-\text{O}-\text{CO}-\text{R}_{10}$ oder

$-\text{R}_9-\text{COO}-\text{R}_{10}$ bedeutet, wobei

R_9 einen gegebenenfalls substituierten C_2 – C_4 -Alkylrest, und

R_{10} einen C_6 – C_{22} -Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkylrest bedeuten,

insbesondere sei R, ein Rest der C_4 – C_7 -Di- oder Tricarbonsäure oder deren Derivate (z. B. Ester), beispielsweise der Rest der Butan-1,2,4-Tricarbonsäure, Ethandicarbonsäure oder deren Derivate,

R_8 für H oder CH_3 steht.

11. Verfahren zur Herstellung der Pigmentpräparationen nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Pigment der Komponente a) in Form seines gefinischen oder ungefinischen Pulvers oder wasserfeuchten Preßkuchens in Wasser oder wäßrig-organischen Medium einbringt und mittels kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Naßzerkleinerungsverfahrens wie z. B. Rührer- oder Dissolverhomogenisierung, Hochdruckhomogenisierung oder Mahlung z. B. auf schnelllaufendem Rührwerksperlmühlen in die gewünschte Feinverteilung der Pigmente überführt, wobei die Komponenten b), b1) und/oder b2), c), d) und Verflüssigungsmittel e) vor, während oder nach dem Feinverteilungsprozeß zugegeben werden, und die erhaltene Pigmentsuspension, nach gegebenenfalls Einstellung des gewünschten Pigmentgehaltes mittels Wasser und gegebenenfalls weiteren Zusätzen, trocknet.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Trocknungsverfahren zur Erzielung der festen Pigmentpräparationen Sprühtrocknung, vorzugsweise Einstoffsprühtrocknung mittels Hochdruck- bzw. Drallkammerdüsen, Wirbelschichtsprühtrocknung und/oder -granulation, Mischer-, Teller- oder Trommelgranulation gegebenenfalls in Kombination mit Fließbettrocknung, oder Gefriertrocknung angewendet wird.

13. Verwendung der festen Pigmentpräparationen gemäß Anspruch 1, 2 oder 3 zum Pigmentieren von natürlichen und synthetischen Materialien, insbesondere wäßrigen oder wasser-basierenden Beschichtungsmitteln wie z. B. wäßrigen Dispersionsputzen, zementbasierenden Baustoffen, wäßrigen Bautenschutzmitteln und Dichtungsmassen, Papierstreichfarben, Papier in der Masse sowie Non-woven und Folien.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☒ OTHER: small text

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)